

Kandidátusi értekezés tézisei

Ciklopropánhomológok átalakulásai fémkatalizátorokon

Pálinkó István

József Attila Tudományegyetem

Szerves Kémiai Tanszék

1989

## I. Előzmények, célkitűzések

A ciklopropán és a monoszubsztituált ciklopropánok fémkatalizálta átalakulásainak törvényszerűségei, az irodalomban található eredmények tanúbizonysága szerint, igen jól ismertek. Számos kutató és kutatócsoport nagy erőfeszítéseket tett a vegyületek átalakulásait befolyásoló tényezők feltérképezése érdekében. A nagy érdeklődés oka egyrészt a vegyületek könnyű hozzáférhetősége, másrészt az volt, hogy a kötésektől-dús izomerizáció átmeneti komplexeként valamilyen adszorbeált ciklopropányszerű állapotot teteltek fel.

Az egynél több szubsztituenszt tartalmazó ciklopropánok fémkatalizálta átalakulásaival azonban meglepően kevés közlemény foglalkozik. A vizsgálatok, egy-két kivételtől eltekintve, nem voltak mélyre hatolók, gyakorlatilag a hidrogenatív gyűrűnyitási reakció termékeinek meghatározására szorítkoztak 100%-os konverzióval.

Az irodalomban közölt eredmények hiányosságait látva szisztematikus vizsgálatba kezdtünk. Egynél több szubsztituenszt tartalmazó ciklopropánok (cisz- és transz-1,2-dimetil-, 1,1-dimetil-, 1,1,2,2-tetrametil-ciklopropán) és az etil-ciklopropán hidrogénatmoszférában lejátszódó, Pt-, Pd-, Rh-, Ni- és Cu-katalizálta gyűrűnyitási reakcióit tanulmányoztuk. Reakciósebességi, régiószелеktivitási adatok gyűjtésével és elemzésével, valamint más járulékos vizsgálatokkal (pl. felületi infravörös spektroszkópia) reméltünk eljutni addig a pontig, amikor már az átalakulási mechanizmusokról, a reakciókért felelős aktív centrumokról is lehet alátámasztható elképzelésünk. Az adszorbeált átmeneti komplexek telítettség fokának meghatározására, annak eldöntésére, hogy a köztitermék disszociatívan vagy asszociatívan adszorbeálódott-e és térállása milyen, a termékképződési sebesség (TOF)- $H_2$ -nyomás függvények felvétele, elemzésükből és összehasonlításukból adódó következte-

tések, és a molekulák szerkezetéből adódó szterikus következmények együttese bizonyult a leghatásosabbnak.

Az irodalmi eredmények hiányossága (pl. Cu-katalizátorok és szubsztituált ciklopropánok kölcsönhatásairól közleményeket nem találtunk) azzal kecsegtetett, hogy új jelenségeket is találhatunk (akár vizsgálataink "melléktermékeként" is). Ez további motivációt jelentett.

Végül elképzelhetőnek tartottuk, hogy valamelyik molekulánk alkalmas lesz egymástól eltérő felületi szerkezetű katalizátor-preparátumok kémiai jellemzésére.

Munkánk kizárólag alapkutatás jellegű, ipari alkalmazása legfeljebb nagyon áttételesen lehetséges.

## II. Kísérleti módszerek

Az átmenetifém-katalizátorokat (Pt/CS, Pd/CS, Rh/CS és Ni/CS) impregnálással, a rézkatalizátorokat lecsapással (Cu/CS) és ioncserével készítettük (Cu/S-X). (CS=Cab-O-Sil - egyfajta  $\text{SiO}_2$  -, S=szilikagél.) Fémtartalmukat, feltárás után, atomabszorpcióval, diszperzítésukat (felületi fématomok száma/az összes fématomok száma) az átmenetifém-katalizátorok esetén hidrogén- illetve CO-kemisorpcióval, a rézkatalizátorok esetén  $\text{N}_2\text{O}$ -os titrálással határoztuk meg. Az átmenetifém-katalizátorokon a diszpergált részecskék méretét elektronmikroszkóppal, a katalizátorok klórtartalmát röntgenfluoreszcenciánál mértük meg. A rézkatalizátorok réz(II)iontartalmát hőmérséklet-programozott redukciós (TPS) adatokból számoltuk ki. A katalizátorok vizsgálatára felületi infravörös spektroszkópiát is felhasználtunk.

Modellvegyületeinket (etil-, cisz- és transz-1,2-dimetil-, 1,1-dimetil-, 1,1,2,2-tetrametil-ciklopropán) az irodalomban leírt módszerekkel készítettük, és tisztítottuk. A sztereoizomereket desztillációval és (preparatív) gázkromatográfiánál választottuk szét.

A reakciókinetikai vizsgálatokat állandó anyagtartalmú, sztatikus cirkulációs berendezésben végeztük.

A kiindulási elegyek, illetve a termékek elemzésére gázkromatográfiás módszereket alkalmaztunk.

### III. Az új tudományos eredmények összefoglalása

#### 1 Pt/CS-, Pd/CS-, Rh/CS- és Ni/CS-katalizátorok:

1.1 Az irodalmi eredmények többségével összhangban megállapítottuk, hogy a Ni/CS kivételével minden katalizátoron csak hidrogenatív gyűrűnyitás történik az alkalmazott kísérleti körülmények között. Ni/CS-katalizátoron a reakciót hidrogenolízis is kíséri. A gyűrűnyitás döntően a kevésbé tergátolt C-C kötés hasadásával megy végbe, de - néhány közleményben leírtaktól eltérően - minden modellvegyületnél, (majdnem) minden vizsgált  $H_2$ -nyomáson van tergátolt irányú gyűrűhasadásra utaló termék is.

1.2 A hordozó aktivitásvizsgálatával, a katalizátorok előkezelése után is a felületen maradó OH(D)-csoportok infravörös spektrumainak elemzésével és röntgen fluoreszcencia spektroszkópiával megállapítottuk, hogy mindkét irányú gyűrűnyitási reakció a hordozón diszpergált fématomokhoz vagy fématomok együtteséhez köthető. Az infravörös vizsgálatuk során egy új módszer korvonalai pontakoztak ki a katalizátorok, az adott reakció szempontjából releváns savasságának meghatározására: a katalizátor felületi OH-csoportjait,  $O_2$ -gázzal kezelve, OD-csoportokká alakítjuk; az illető vegyület és kis mennyiségű  $O_2$  elegyét, a megfelelő hőmérsékleten, rövid ideig reagáltatjuk, majd megnézzük, hogy van-e OD-OH csere; ha van akkor a hordozó OH(D) csoportjai tevékenyen résztvesznek a reakcióban.

1.3 Rh-katalizátoron, amelyen az 1,1-dimetil-ciklopropán kivételével egyik modellvegyületünk átalakulásait sem vizsgálták, méréseink eredményeként szokatlan, eddig le nem írt formájú, két szélsőértékkel rendelkező termékképződési sebesség (TOF)- $H_2$ -nyomás függvényt nyertünk etil- és transz-1,2-dimetil-ciklopropán reakciójakor. E függvényalak is azt

bizonyítja, hogy a termékképződési sebesség- $H_2$ -nyomás görbék alkalmassak a reakcióintermedierek telítettségének megállapítására így, más információkkal kiegészítve, átalakulási mechanizmusok valószínűsítésére.

1.4 Alacsony hőmérsékletű (318 K) Pd-katalizálta gyűrűnyitási reakciók tanulmányozásakor észleltük a  $\beta$ -hidrid reakciósebesség-csökkentő hatását, és - indirekt eszközzel: a katalizátor oxidálás utáni aktivitásvizsgálatával - kimutattuk, hogy az  $\alpha$ - $\beta$  fázisátalakulás 373 K-en, már 13.3 kPa  $H_2$ -nyomáson elindul.

1.5 Kimutattuk, hogy az alacsony (273 K) hőmérsékleten redukált Ni-katalizátoron, a gyűrűnyitási reakció termékei között megjelennek a térgátolt irányú gyűrűhasadásból származó olefinek is, alátámasztva azt, hogy e katalizátor teljes redukáltsága csak magasabb hőmérsékleten érhető el és utalva arra, hogy az olefinképződésben valószínűleg a felületen maradó nikkellionok játszanak meghatározó szerepet. Ha a redukció hőmérséklete 773 K, akkor olefin nincs a termékek között, azaz a katalizátor redukáltsága teljes.

1.6 A katalizátorok oxidálásával kiderült, hogy az oxidáció aktivitást és szelektivitást befolyásoló hatása a legnagyobb a Ni/CS-, a legkisebb a Pt/CS-katalizátor esetén. Az oxidáció elroncsolja a Pd/CS-en kialakuló hidridfázist, ha van; ilyenkor megváltozik az aktivitás és a régiószelektivitás egyaránt. Ha nincs, és a katalizátort a reaktáns úgyis oxidálja (pl. metil-oxirán), akkor egyik paraméter sem változik jelentősen. A Rh/CS-katalizátoron kialakuló oxidréteg csökkenti a katalizátor aktivitását, de nem befolyásolja a gyűrűnyitás szelektivitását.

1.7 E katalizátorokon, az irodalomban eddig nem vizsgált átalakulási (termékképződési) sebesség (TOF)- $H_2$ -nyomás függvények (ilyen modellvegyületekkel semmilyen kinetikai mérést sem végeztek előtünk) analízi-

se, összehasonlítása és geometriai megfontolások segítségével valószínűsítettünk átmeneti komplexeket és átalakulási mechanizmusokat.

1.8 Az átalakulási mechanizmusokat tanulmányozva elmondhatjuk, hogy a Pt-katalizátorra a disszociatív, a Ni-katalizátorra főként az asszociatív mechanizmusú gyűrűnyitás a jellemző. A Rh- és Pd-katalizátor e két szélső pólus között helyezhető el: a Rh a Pt-hoz, a Pd a Ni-hez áll közelebb.

2 Igazoltuk, hogy amíg a ciklopropánok reakcióihoz fématomok vagy fématomokból álló klaszterek szükségesek, addig az olefinek fémkatalizált hidrogéneződése nem a felületi fématomokon, hanem egy, a felületet teljesen lefedő, hidrogénben gazdag adszorbeált szénrétegen megy végbe. Az első megállapítást már Pt/SiO<sub>2</sub>-ra leírták, a másodikat Pt-, Pd- és Rh-katalizátorokra, illetve egykristályokra felületvizsgáló nagyműszerekkel igazolták. Ezeket az eredményeket mi egy egyszerű, ilyen célra még nem alkalmazott módszer segítségével nyertuk: ciklopropán-izomer olefin elegyek kompetitív reakciójakor, Pt/CS-, Pd/CS-, Rh/CS-katalizátorokon 318 K és 373 K hőmérsékleteken (és valószínűleg ebben a hőmérséklettartományban), létrejön a hidrogénben gazdag, adszorbeált szénréteg, amely megakadályozza a ciklopropánok adszorpcióját, azaz "mérgezi" a gyűrűnyitási reakciót, de az olefinhidrogéneződés sebességét nem csökkenti.

3 Cu-katalizátorok:

3.1 A Cu-katalizátorok aktívak a szubsztituált ciklopropánok gyűrűnyitási reakciójában. A vizsgált kísérleti körülmények között csak a gyűrűnyitási reakció megy végbe, főként a térgátolt C-C kötés(ek) nyílásával.

3.2 Kétfajta gyűrűnyitási reakció játszódik le: hidrogenatív gyűrűnyitás és gyűrűizomerizáció. Ez utóbbi reakció olefineket eredményez, a-

melyek a reakció előrehaladása folyamán tovább reagálnak (hidrogéneződnek illetve izomerizálódnak a kettős kötés vándorlásával).

3.3 A hidrogenatív gyűrűnyitás aktív helyei a felületi rézatom vagy rézatomok együttese, az izomerizációs gyűrűnyitáért a felületi rétegben lévő Cu(I)-ionok, a Cu/S-X-katalizátorokon pedig ugyancsak a felületen található Cu(I)-ionok és felületi OH-csoportok együttese tehető felelőssé. A katalizátorok Cu(I)-hányada és az olefinképződési sebesség korrelációba hozható.

3.4 A termékképződési sebesség (TOF)-H<sub>2</sub>-nyomás függvények, és a sztereoizomer ciklopropánok átalakulásainak hőmérsékletfüggése azt mutatja, hogy mindkét paraméter befolyásolja a gyűrűnyitás régioszelektivitását (régioszelektivitás=a/b): a H<sub>2</sub>-nyomás növelése növeli, a hőmérséklet növelése csökkenti.

3.5 Az átalakulási (termékképződési) sebesség (TOF)-H<sub>2</sub>-nyomás függvények elemzése, összehasonlítása és geometriai megfontolások segítségével valószínűsítettünk átmeneti komplexeket és átalakulási mechanizmusokat. A sztereoizomer ciklopropánok reakciósebességeinek hőmérsékletfüggésének ismeretében el tudtuk különíteni az alacsonyabb és a magasabb hőmérsékletekre jellemző reakcióutakat.



#### IV. Az értekezés témaköréből készült közlemények és előadások

##### Közlemények:

1. Bartók, M., Pálinkó, I., Molnár, Á.:  
Ring-opening of alkyl-substituted cyclopropanes in the presence of hydrogen on copper,  
J.C.S. Chemical Communications 953 (1987).
2. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.:  
The role of the carbonaceous overlayer in the competitive hydrogenation of cyclopropanes and olefins,  
Catalysis Letters 1, 127 (1988).
3. Molnár, Á., Pálinkó, I., Bartók, M.:  
Detection and role of unreduced copper species in the ring opening of cyclopropanes,  
J. Catal. 114, 478 (1988).
4. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.:  
A competitive reaction which is able to make fine distinctions between reacting surfaces,  
Proceedings of the European Conference on Structure and Reactivity of Surfaces, Trieste, 1988, Studies in Surface Science and Catalysis (nyomdában).
5. Notheisz, F., Pálinkó, I., Bartók, M.:  
Hydrogen pressure-dependence in the ring-opening reactions of substituted cyclopropanes over Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst,  
J.C.S. Faraday Transactions 1 (közlésre elküldve).
6. Pálinkó, I., Molnár, Á., Kiss, J.I., Bartók, M.:  
Activity, selectivity and stereochemical features in the copper-catalyzed hydrogenative ring-opening of alkyl-substituted cyclopropanes; Nature of active sites,  
J. Catal. (közlésre elküldve).
7. Pálinkó, I., Notheisz, F., Kiss, J.I., Bartók, M.:  
Activity, selectivity and stereochemical features in the transition metal catalyzed hydrogenative ring-opening of alkyl-substituted cyclo-

propanes; Nature of active sites,  
(előkészületben).

8. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.:  
The activity and selectivity of palladium-hydride in the ring-opening  
reaction of ethylcyclopropane; The effect of oxidation on transition  
metal catalyzed ring-opening reactions,  
(előkészületben).

9. Kiss, J.I., Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.:  
The nature of acidic sites over silica supported transition metal cat-  
alysts - an IR study,  
(előkészületben).

Előadások:

1. Pálinkó, I.:  
Sztereoizomer 1,2-dimetil-ciklopropánok reakciói fémkatalizátorokon,  
Ifjú Kémikusok Köre, Szeged, 1983.
2. Pálinkó, I., Zsigmond, Á.G., Notheisz, F., Bartók, M.:  
Sztereoizomer 1,2-dimetil-ciklopropánok hidrogenolízise fémkatalizáto-  
rokon,  
Nemzetközi Fémkatalízis Mikroszimpózium, Moszkva, 1984.
3. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.:  
Etil-ciklopropán és metil-oxirán reakciói fémkatalizátorokon,  
A szocialista országok akadémiainak 4. szénkémiái szimpóziuma, Balaton-  
füred, 1984.
3. Pálinkó, I., Molnár, Á., Bartók, M.:  
Szubsztituált ciklopropánok gyűrűnyitási reakciói rézkatalizátorokon,  
Katalízis Munkabizottság, Balatonfüred, 1987.
4. Pálinkó, I., Notheisz, F., Bartók, M.:  
A competitive reaction which is able to make fine distinctions between  
reacting surfaces,  
European Conference on Structure and Reactivity of Surfaces, Trieste,  
1986, Abstracts c32.

5. Pálinkó, I., Molnár, Á., Bartók, M.:

Ring opening of alkyl-substituted cyclopropanes in the presence of hydrogen on copper,

3rd Czechoslovak Conference on Preparation and Properties of Heterogeneous Catalysts, Bechyne (near Tabor), 1988, Summaries p. 126.